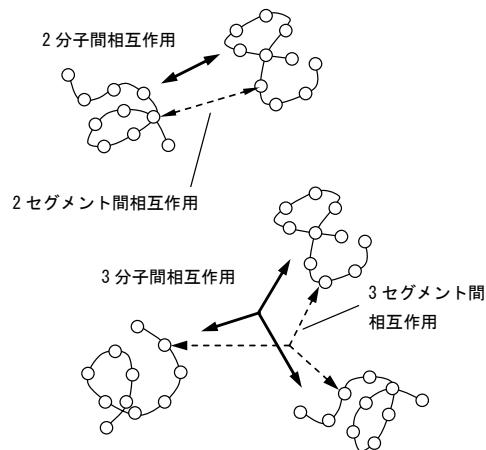


ディビジョン番号	13
ディビジョン名	高分子

大項目	2. 高分子の構造と物性
中項目	2-2. 溶液物性
小項目	2-2-2. 希薄溶液の熱力学

概要（200字以内）

高分子希薄溶液の熱力学的性質は分子間相互作用によって大きく影響される。高分子を複数のセグメントで置き換えたとき、分子間相互作用はセグメント間相互作用の強さと高分子のコンフォメーションに依存する。これまではセグメント間相互作用の定量や高分子形態と2分子間相互作用との関連が主に論じられてきたが、近年は水溶液系など、特異的な相互作用を持つ高分子系に興味に移りつつある。



現状と最前線

高分子2分子および3分子間相互作用の強さは浸透圧の濃度展開の1次、2次の係数である第2、第3ビリアル係数でそれぞれ代表される。十分分子量の高い屈曲性高分子-良溶媒系の第2ビリアル係数 $A_2$ はガウス鎖モデルに2セグメント間相互作用を考慮した2定数理論によって記述することができる。しかしながら、分子量が低くなると伴に $A_2$ は同理論の予想よりも大きな値を示す。これは、鎖の剛直性と末端からの寄与によって説明されている。

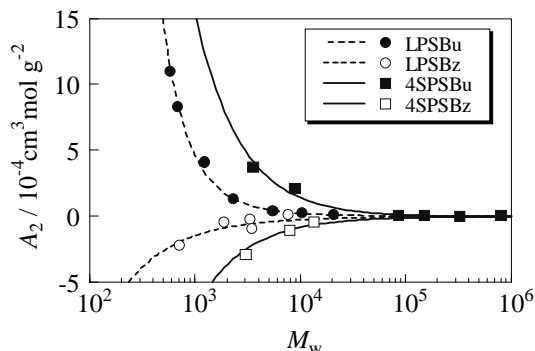


図1. シクロヘキサン (34.5°C) 中のポリスチレンの第2ビリアル係数の分子量依存性 (●: ブチル末端直鎖, ○: ベンジル末端直鎖, ■: ブチル末端4本腕星型鎖, □: ブチル末端4本腕星型鎖).

鎖の末端からの寄与はシータ溶媒中の低分子量試料においてより顕著に現れる。図1にシクロヘキサン (34.5°C) 中の直鎖および4本腕星型ポリスチレンの $A_2$ の重量平均分子量 ( $M_w$ ) 依存性を示す。分子量が $5 \times 10^4$ 以上においてはいずれのポリスチレンの $A_2$ もゼロとなるが、分子量の低下に伴い、片末端 (重合開始末端) にブチル基を持つ直鎖ポリスチレンの $A_2$ は正で増加する (図中の●)。一方でベンジル基を重合開始末端に持つポリスチレンの $A_2$ は負となり、

分子量の低下と共に減少していく（図中の○）。前者の  $A_2$  の挙動は末端からの寄与として、後者の負の  $A_2$  は3セグメント間相互作用の影響として解釈されている。図中の黒四角と白四角はそれぞれ末端にブチル基およびベンジル基を持つ4本腕星型ポリスチレンに対するデータであり、分子量が低くなると共に前者の  $A_2$  は正で増加し、後者の  $A_2$  は負で減少している。直鎖と同傾向であるが、星形高分子の  $A_2$  の絶対値は直鎖に比べて大きく、星型鎖に末端基の効果が顕著に現れることを示している。

屈曲性高分子-有機溶媒系の第3ビリアル係数  $A_3$  についても精力的に研究が行われ、シータ溶媒系で3セグメント間相互作用の影響が無視できないことが明らかにされた。一方、良溶媒中の屈曲性高分子の  $A_3$  は、分子量が十分に高ければ、2定数理論によって記述することができる。

以上のように有機溶媒中の高分子の分子間相互作用についてはかなり詳しく分かってきたが、水中の高分子の相互作用についての理解は不十分である。これは、水溶液の光学精製が難しく、信頼できる光散乱データがほとんど無いことによる。剛直な電解質高分子の添加塩水溶液に対しては若干データがあり、Manning のイオン凝縮を考慮すれば、 $A_2$  の添加塩濃度 ( $C_s$ ) 依存性が Poisson-Boltzmann 方程式の解で表されることが知られている。ただし、上の結果は  $C_s$  が 0.005M 以上のときであり、無塩系における高分子電解質間の相互作用については全くデータが無い。無塩系では高分子電解質間に斥力が働くという説と引力が働くという説があるが、この議論に決着をつけるために、決定的な実験データが出されなければならないだろう。

ポリ-N-イソプロピルアクリルアミドなど、いくつかの高分子は低温では水に溶解するが、昇温するとある温度で濁り始める。このような高分子の凝集挙動は分子間相互作用の観点から論じられるべきだが、 $A_2$  の測定例は無い。また、ブロックコポリマーは片方のブロックを選択的に溶解する選択溶媒中でミセル形成することが知られるが、ミセル形成濃度の予測も現状ではできていない。高分子間相互作用の定量化は高分子の相挙動や凝集挙動を予想する上で不可欠であり、今後さらなる発展が望まれる。

#### 将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
- コポリマーの分子間相互作用の理解
- 水中の中性高分子間相互作用の理解
- イオン性高分子-塩水溶液系の分子間相互作用の理解
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
- イオン性高分子-水系（無塩系）の分子間相互作用の理解
- マニピュレーションを用いた分子間相互作用の測定

#### キーワード

分子間相互作用, ビリアル係数, セグメント間相互作用, コンフォメーション

(執筆者: 中村 洋)